

KAISERLICHES



PATENTAMT.

PATENTSCHRIFT

— № 255304 —

KLASSE 12p. GRUPPE 2.

AUSGEGEBEN DEN 24. DEZEMBER 1912.

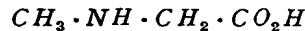
FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A. M.

Verfahren zur Darstellung von N-Methylcarbazol.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 24. Dezember 1911 ab.

Es wurde gefunden, daß man zu dem technisch wichtigen N-Methylcarbazol auf einem neuen Wege gelangen kann. Dieser besteht darin, daß man Carbazolkalium mit Chlor-
5 essigsäureester erhitzt, den entstandenen Carbazyl-N-essigsäureester zur Säure verseift und aus dieser durch Erhitzung über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure abspaltet. Das neue Verfahren ist in zweierlei Hinsicht überraschend,
10 insofern als Carbazolkalium sich mit den technisch zugänglichen chloressigsauren Salzen nicht zu Carbazyl-N-essigsäure kondensieren läßt, und zweitens, weil aus ähnlich substituierten Essigsäuren eine Abspaltung der
15 Kohlensäure durch Erhitzung nicht stattfindet.

So gibt Methylaminoessigsäure (Sarkosin)



20 über den Schmelzpunkt (210 bis 215°) erhitzt, nur anfangs unter Kohlensäureentwicklung Methylamin, weitaus die Hauptmenge geht ohne Kohlensäureabspaltung in Sarkosinanhydrid über (Mylius, B. 17 [1884], S. 286).
25 Athylaminoessigsäure und Diäthylaminoessigsäure können durch Erhitzen unzersetzt sublimiert werden (Heintz, A. 140 [1866], S. 223). Phenylaminoessigsäure (Phenylglycin) geht, über den Schmelzpunkt erhitzt, ohne Kohlensäure-
30 abspaltung glatt in Diphenyl- α - γ -diacipiperazin über (P. Meyer, B. 10 [1877], S. 1967).

Auf Grund der vorstehenden Literaturangaben war die vollständig glatte Kohlensäureabspaltung aus Diphenylenaminoessigsäure
35 (Carbazyl-N-essigsäure) nicht vorauszusehen.

Gegenüber der bisher bekannten Darstel-

lungsweise des N-Methylcarbazols (Monatshefte für Chemie 32 [1911], S. 1104) erzielt das neue Verfahren den gewöhnlichen Fortschritt, daß an Stelle des kostspieligen Jodmethyls der 40 technisch zugängliche, billige, weniger flüchtige und bequem zu verarbeitende Chloressigester verwendet wird, was überdies schnelles Arbeiten bei höherer Temperatur ermöglicht.

Beispiel.

Man gibt 1025 g völlig trockenes Carbazolkalium (aus äquivalenten Mengen Carbazol und Ätzkali) in groben Stücken in 2 l trocknen, frisch destillierten Chloressigsäureäthylester, wobei sofort sehr heftige Reaktion eintritt, und läßt etwa 3 Stunden unter Rühren am Rückflußkühler kochen. Der unverbrauchte Chloressigester wird mit Dampf abdestilliert und der zurückbleibende Carbazyl-N-essigester 55 (der in organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist und, aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol umkristallisiert, bei 97° schmilzt) verseift, indem man ihn mit 2 l Natronlauge von 40° Bé. am Rückflußkühler kocht und dann den gebildeten Alkohol abdestilliert. Darauf wird mit viel Wasser verdünnt und vom abgeschiedenen Carbazol abgesaugt. Aus dem Filtrat fällt verdünnte Salzsäure in der Hitze die reine Carbazyl-N-essigsäure in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 215° in einer Ausbeute von etwa 70 Prozent der Theorie. Die Säure löst sich klar in Soda oder Ammoniak. Sie ist in Äther und Eisessig leicht löslich und läßt sich 60 aus Alkohol, Chloroform oder Xylol, am besten aber aus Essigester umkristallisieren.

12

Die nach vorstehender Vorschrift gewonnene Carbazyl-N-essigsäure wird im Ölbad auf etwa 250 bis 270° Badtemperatur erhitzt. Einige Grade über dem Schmelzpunkt tritt lebhafte

- 5 Kohlensäureentwicklung ein. Wenn bei 240 bis 250° Innentemperatur keine weitere Reaktion mehr bemerkbar ist, läßt man erkalten und kocht die zerkleinerte Schmelze mit verdünnter Natronlauge aus. Der ungelöste ölige
10 Anteil erstarrt beim Abkühlen, und ist das bekannte N-Methylcarbazol vom Schmelzpunkt 87°. Aus dem alkalischen Filtrat fällt verdünnte Mineralsäure unveränderte Carbazyl-N-essigsäure, welche erneut derselben Kohlen-

säureabspaltungsreaktion unterworfen wird. 15 Die Kohlensäureabspaltung kann auch bei Gegenwart hochsiedender Lösungsmittel, wie Nitrobenzol, geschehen.

PATENT-ANSPRUCH:

20

Verfahren zur Darstellung von N-Methylcarbazol, darin bestehend, daß man Carbazolkalium mit Chloressigsäureester kondensiert, den entstandenen Carbazyl-N-essigsäureester verseift und die Carbazyl-N-essigsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt. 25